



FACOLTÀ DI FARMACIA

## Termodinamica chimica

### Equilibrio chimico



C. A. Mattia 2010

## Il potenziale chimico



- Il potenziale chimico è 
$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$
- Per una sostanza pura 
$$\mu = G_m$$
- Per un gas ideale 
$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$$

C. A. Mattia 2010

2

## Equilibrio $A \rightleftharpoons B$



- Nessuna reazione va a completamento.
- Tutte le reazioni raggiungono un equilibrio.
- All'equilibrio la velocità con cui B si trasforma in A è identica alla velocità con cui A si trasforma in B.

Qual è la composizione all'equilibrio?

## Equilibrio $A \rightleftharpoons B$



- Consideriamo la reazione  $A \rightleftharpoons B$ .
- Supponiamo che una quantità infinitesima  $d\xi$  di A si trasformi in B.
- Allora
  - $dn_A = -d\xi$  (negativo perché si consuma)
  - $dn_B = d\xi$  (positivo perché si crea)
- $\xi$  è il grado di avanzamento della reazione (e si misura ovviamente in moli).

- Calcoliamo ora la variazione infinitesima di energia di Gibbs, tenendo conto che ora  $G$  è anche funzione della composizione

$$dG(T, p, n_A, n_B) =$$

~~$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right) dn_B$$~~

$p$  e  $T$  costanti                       $\mu_A$                        $\mu_B$

- A pressione e temperatura costanti, la variazione infinitesima di  $G$  è

$$dG_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

- Sostituendo  $dn_A = -d\xi$  e  $dn_B = d\xi$

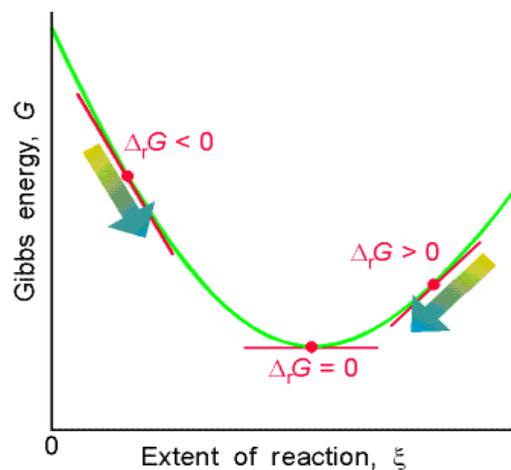
$$dG_{T,p} = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = (\mu_B - \mu_A) = \Delta_r G$$

## Condizione di Equilibrio

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \Delta_r G$$

- Il  $\Delta_r G$  rappresenta la pendenza della curva di  $G$  all'avanzare della reazione
- L'equilibrio si raggiunge quando  $\Delta_r G = 0$



$$\Delta_r G = 0 = \mu_B - \mu_A \quad \longleftrightarrow \quad \mu_B = \mu_A$$

## Condizione di equilibrio

$$\mu_B = \mu_A$$

- Tenendo conto che il potenziale chimico dipende dalla composizione, dalla pressione e dalla temperatura, possiamo calcolare la composizione all'equilibrio.
- $\Delta_r G > 0$  reazione endoergonica.
- $\Delta_r G < 0$  reazione esoergonica.

## Equilibrio di gas ideali



- Consideriamo un equilibrio tra due gas ideali.
- Per un gas ideale (con  $p = p/p^\circ$ )  $\mu = \mu^\circ + RT \ln(p)$

$$\begin{aligned}\Delta_r G &= \mu_B - \mu_A \\ &= \mu_B^\circ + RT \ln(p_B) - \mu_A^\circ - RT \ln(p_A)\end{aligned}$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right)$$

## Equilibrio di gas ideali



- Definiamo il quoziente di reazione  $Q$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln(Q) \quad Q = \frac{p_B}{p_A}$$

- All'equilibrio  $\Delta_r G = 0$  e  $K = Q_{\text{equilibrio}}$

$$-\Delta_r G^\circ = RT \ln(K) \quad K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilibrio}}$$

## Costante di equilibrio



- All'equilibrio, il rapporto tra le pressioni ha un valore fisso, denominato  $K$  (costante di equilibrio)

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K)$$

$$K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilibrio}} \quad K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}}$$

- Questa espressione, derivata per gas ideali, ha una validità generale.

## Costante di equilibrio termodinamica



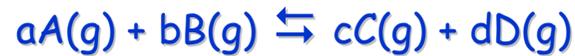
$$K = \left(\frac{p_B}{p_A}\right)_{\text{equilibrio}}$$

- $K$  è la costante di equilibrio termodinamica
- $K$  è un numero puro, senza dimensioni
- $K < 1$  : reagenti favoriti
- $K > 1$  : prodotti favoriti

## Reazioni tra gas ideali

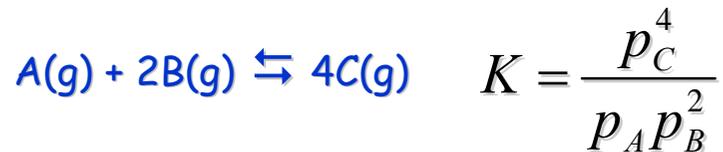


- Generalizziamo la reazione tra gas ideali



$$K = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

$p_i$  = pressione parziale del componente  $i$  all'equilibrio



## Reazioni generiche



- Il potenziale chimico è una funzione di stato, ma per un gas reale o un soluto, non ne conosciamo l'espressione analitica.
- Per un sistema reale o un componente di una soluzione, definiamo l'**attività  $a$**  (l'effettiva concentrazione termodinamica che tiene conto del comportamento reale) con la relazione

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln(a)$$

- Per un gas reale, l'attività si chiama **fugacità  $f$** .
- $\mu^\circ$  è il potenziale standard alla temperatura  $T$ .
- $\mu = \mu^\circ$  quando l'attività è unitaria.

## Attività e fugacità



- Per un gas reale:  
se la pressione tende a zero, l'attività (**fugacità  $f$** ) tende alla **pressione**.
- Per un componente una soluzione (**soluto**):  
se la concentrazione tende a zero, l'attività tende alla **concentrazione**.
- In generale l'attività sarà legata alla concentrazione dalla relazione

$$a_i = \gamma_i [i]$$

$\gamma$  è il coefficiente di attività.

## Costante di equilibrio



- Consideriamo la sintesi dell'ammoniaca



- La costante di equilibrio termodinamica è

$$K = \frac{a_{NH_3}^2}{a_{N_2} a_{H_2}^3} = \frac{(f_{NH_3} / p^\circ)^2}{(f_{N_2} / p^\circ)(f_{H_2} / p^\circ)^3}$$

$$K = \frac{f_{NH_3}^2}{f_{N_2} f_{H_2}^3} (p^\circ)^2$$

## Costante di equilibrio



- Se approssimiamo le fugacità con le pressioni (ovvero consideriamo i coefficienti di attività unitari)

$$K \cong \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3} (p^\circ)^2$$

- A volte la costante approssimata con le pressioni viene chiamata  $K_p$

$$K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} p_{H_2}^3}$$

## Equilibrio e concentrazioni



- Consideriamo la reazione



$$K_p = \frac{p_{CO} p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$$

- Riscriviamola usando le concentrazioni

$$p = nRT/V = [ ] RT$$

$$K_p = \frac{[CO][Cl_2]}{[COCl_2]} RT = K_c RT$$

## Costante d'equilibrio



Per una generica reazione



$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

La costante è collegata alla  $K_c$  dalla relazione

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} = K_c \cdot K_\gamma$$

## Perturbando l'equilibrio



- Supponiamo di avere un sistema all'equilibrio.
- Disturbiamo ora l'equilibrio
  - Aggiungendo o sottraendo reagenti e/o prodotti;
  - Variando le dimensioni del contenitore;
  - Variando la pressione;
  - Variando la Temperatura.
- Come reagisce il sistema?

## Principio di Le Chatelier



*Un sistema all'equilibrio, soggetto ad una perturbazione, risponde in modo da minimizzare l'effetto della perturbazione*

- Si può razionalizzare considerando l'espressione della costante di equilibrio e di come varia cambiando  $p$  e  $T$ .

Henri Le Chatelier (1850 - 1936)

## Variazione di temperatura



- Secondo il principio di Le Chatelier
  - aumentando la temperatura, l'equilibrio si sposta verso la reazione endotermica;
  - Diminuendo la temperatura, l'equilibrio si sposta verso la reazione esotermica.
- Vediamo come possiamo razionalizzare questa osservazione.

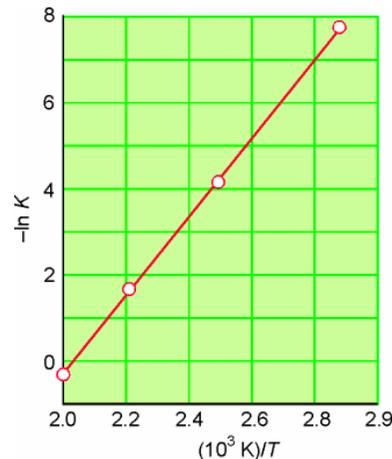
## Equazione di van't Hoff



- Partendo dall'equazione  $dG = Vdp - SdT$  e dalla relazione  $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$  è possibile derivare l'equazione di van't Hoff.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$



## Equazione di van't Hoff



- L'equazione di van't Hoff permette di calcolare la costante di equilibrio a diverse temperature.
- Assumendo che l'entalpia di reazione non vari con la temperatura, possiamo ricavare

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

# Ozono



Alla temperatura di 25°C per la reazione



$\Delta_r G^\circ = -163.2 \text{ kJ}$  e  $\Delta_r H^\circ = -142,7 \text{ kJ}$ , calcolare la costante di equilibrio a 50°C.

$$K_{25} = \exp(-\Delta_r G^\circ / RT) = e^{163200 / (8,314 \cdot 298,15)} = 3,917 \cdot 10^{28}$$

$$\ln(K_{50}/K_{25}) = (298,15^{-1} - 323,15^{-1}) \Delta_r H^\circ / R = 2,595 \cdot 10^{-4} \cdot -142700 / 8,314 = -4,454$$

$$K_{50} = K_{25} e^{-4,454} = 4,558 \cdot 10^{26}$$